

# Análise de interface Si/SiO<sub>2</sub> através de espectro de XPS

Gonçalo G. Baptista<sup>1</sup>

<sup>1</sup> NOVA School of Science and Technology, NOVA SST, Portugal

Contacto / g.baptista@campus.fct.unl.pt

**Resumo** / Neste trabalho irá proceder-se à análise de um espectro de XPS adquirido a partir da irradiação de uma interface SiO<sub>2</sub>/Si com orientação (111) usando um feixe de fótons com energia de 130 eV, sendo neste caso estudadas as *binding energies* das orbitais 2p. Ao espectro obtido será realizado um fit que englobe as diferentes contribuições dos diversos estados de oxidação do Si e posteriormente a determinação da estequiometria e espessura de cada uma das camadas presentes.

**Abstract** / Neste trabalho irá proceder-se à análise de um espectro de XPS adquirido a partir da irradiação de uma interface SiO<sub>2</sub>/Si com orientação (111) usando um feixe de fótons com energia de 130 eV, sendo neste caso estudadas as *binding energies* das orbitais 2p. Ao espectro obtido será realizado um fit que englobe as diferentes contribuições dos diversos estados de oxidação do Si e posteriormente a determinação da estequiometria e espessura de cada uma das camadas presentes.

**Keywords** / Espectroscopia XPS — SiO<sub>2</sub> — Estados de Oxidação

## 1. Introdução

Para a realização deste trabalho foi fornecido um espectro experimental de espectroscopia do tipo XPS\*, em que se irradiou uma amostra de Si (111) com fótons de 130 eV e se analisaram *core levels* do Si. Este espectro foi obtido através de um varrimento de energias com passos de 20 meV, permitindo analisar *binding energies* dos 96 aos 98 eV. Tal *range* corresponde às *binding energies* das orbitais 2p 3/2 e 2p 1/2 de diversos estados de oxidação do Si. Tais orbitais foram escolhidas devido ao facto de no SiO<sub>2</sub> ocorrerem 2 ligações duplas e sendo a configuração eletrónica do Si 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>3s<sup>2</sup>3p<sup>2</sup>, os 4 eletrões menos ligados, ou seja, das orbitais 3p e 3s irão participar nas duas ligações duplas. Sendo assim, a orbital 2p será a orbital menos ligada do sistema no seu maior estado de oxidação.

## 2. Tratamento de Dados

Para todo o tratamento de dados recorreu-se à utilização de um *software* próprio para análise de espectros de XPS, o CasaXPS. Tal deve-se ao facto de possuir um número conjunto de ferramentas de remoção de fundo e rotinas de *fitting* que serão uma mais valia na seguinte análise.

### 2.1. Remoção de Fundo

Para se proceder a um tratamento correto dos dados e à precedente interpretação de resultados, será de elevada importância remover o fundo presente no espectro. Tendo em conta o espectro obtido e a aparente forma do

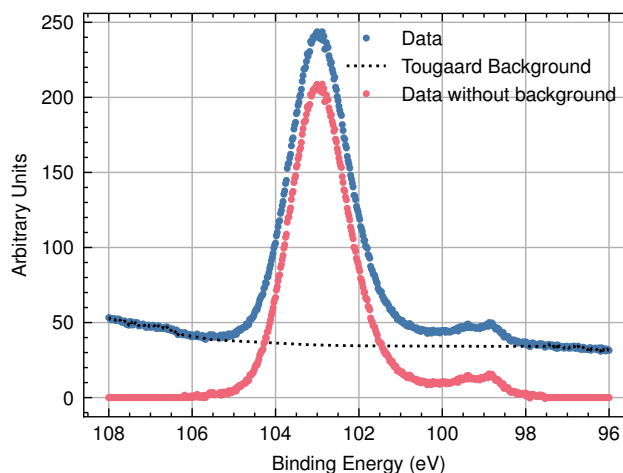


Figura 1: Dados com e sem Background removido

fundo, escolheu-se usar um *background* dos estilos *Tougaard*. Selecionou-se um *range* de energias de modo a englobar os picos da 2p obtidos mas excluindo um pequeno pico presente em valores de *binding energy* mais altos devido a um plasmão. Na Fig. 1 pode encontrar-se o processo de remoção de fundo.

### 2.2. Desconvolução de picos

Observando-se a Fig. 1 rapidamente se identifica 1 pico bem definido\*\*. No entanto também se observa a presença de uma estrutura de forma irregular entre os 98 e os 100 eV. É necessário compreender, distinguir e

\*X-ray Photoelectron Spectroscopy

\*\*São, na realidade, vários picos convoluídos

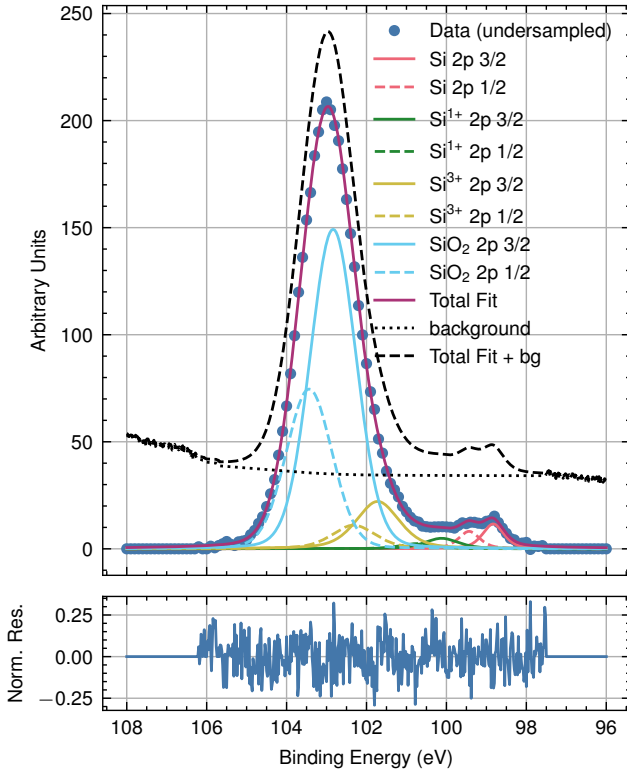


Figura 2: Componentes e Fit total

quantificar as contribuições que os diferentes estados de oxidação do Si têm nestas estruturas. Considerou-se, inicialmente a existência de Si em 5 estados diferentes: Si, Si<sup>1+</sup>, Si<sup>2+</sup>, Si<sup>3+</sup>, Si<sup>4+</sup>\*\*\*. Os valores de *binding energy* para os diferentes estados de oxidação foram inicialmente adaptados de [1], mas através de rotinas de *fitting*, encontraram-se os valores ótimos para este caso. Tendo em conta que as orbitais em estudo são do tipo p (l=1) e que os elétrons possuem momento angular intrínseco (s=1/2), irão existir **sempre** 2 tipos de acoplamento de momento angular possíveis (1 ± 1/2): 1/2 e 3/2. É possível também saber a razão entre a área dos picos para este acoplamento, devido ao número de estados de ocupação para cada um:

- p 1/2 → 2 · 1/2 + 1 = 2 elétrons
- p 3/2 → 2 · 3/2 + 1 = 4 elétrons

Logo, será de esperar que a intensidade dos picos referentes a 2p 3/2 seja o dobro dos referentes a 2p 1/2. Também é conhecido, para o Si que, por norma existe uma diferença de 0.6 eV entre os acoplamentos. Estes 2 factos referidos anteriormente foram usados como *constraints* aquando a realização dos *fits*.

Observou-se que, para além de quase todo o Si na interface se encontrar completamente oxidado (Si<sup>4+</sup>), ainda se encontra a presença de Si, Si<sup>1+</sup> e Si<sup>3+</sup>, notando-se a ausência de Si<sup>2+</sup>. Tendo em conta que as linhas possuem diferentes proporções de componentes Gaussianas e Lorentzianas, definiu-se que, a componente Gaussiana aumenta com a energia e fixou-se que os acoplamentos possuíam o mesmo tipo de linha e a mesma FWHM.

\*\*\*Corresponde a SiO<sub>2</sub>

Tabela 1: Parâmetros do fit para as orbitais 2p 3/2 e comparação com valores de referência[2]. É possível calcular-se os parâmetros das orbitais 2p 1/2 somando 0.6 eV às centroides e dividindo as intensidades por 2. Os restantes parâmetros são os mesmos.

State	Energy (eV)	En. Diff. (eV)	FWHM (eV)	Intensity (Arb. u.)	Line Type
Si	98.85		0.657	10.087	SGL(50)
Si <sup>1+</sup>	99.99		1.299	8.0485	SGL(40)
Si <sup>3+</sup>	101.77		1.329	37.911	SGL(30)
SiO <sub>2</sub>	102.84		1.341	221.6	SGL(10)

Os resultados obtidos (Tab. 1 e Fig. 2) fazem sentido visto que, a remoção de elétrons no processo de oxidação leva a uma menor energia de repulsão entre os restantes, levando a um aumento da *binding energy* para estados mais oxidados. Também se observa que a FWHM, tal como a componente Gaussiana, aumentam com o estado de oxidação. Tal pode dever-se ao aumento da complexidade do sistema, devido à ligação entre os átomos. Também é de referir que os valores divergem ligeiramente de [1] devido a diferentes contribuições de Estado Sólido.

### 3. Quantificação

#### 3.1. Cálculo da estequiometria

Procedeu-se ao cálculo da estequiometria da interface com base numa simples aproximação mencionada em [1]. Serão calculados os pesos de cada uma das intensidades sendo necessário primeiro proceder à sua normalização com base nas secções eficazes de ionização. Resumidamente:

$$x_i = \left( \frac{I_i}{\sigma_i} \right) \cdot \left( \sum_i^n \frac{I_i}{\sigma_i} \right)^{-1} \quad (1)$$

Os valores de  $\sigma_i$  representam a secção eficaz de fotoionização da orbital 2p para o estado de oxidação  $i$  normalizada em relação à para o Si neutro e, para uma energia de feixe de 130 eV foram consultados em *TABLE II* de [1]. Tendo em conta a Eq. 1, é possível calcular-se agora a estequiometria do sistema. Esta será calculada (Tab. 2) para o sistema no seu total,  $x_i$  tot., (Si totalmente oxidado, os diferentes estados de oxidação e Si neutro) e para o sistema em estado de oxidação,  $x_i$  oxi., (totalmente oxidado e oxidações parciais). Tal deve-se ao facto de se considerarem 2 layers na amostra (uma superficial, contendo os estados de oxidação, e outra contendo Si puro). Mais uma vez esta análise apenas será realizada para os acoplamentos 2p 3/2 devido ao facto de o resultado ser o mesmo caso fossem considerados também os 2p 1/2, devido à *constraint* imposta aquando o processo de *fitting*, onde se forçaram estes a possuir metade da intensidade dos anteriores.

### Referências

- [1] F. Himpsel, F. McFeely, A. Taleb-Ibrahimi, Jory Yarmoff, and G. Hollinger. Microscopic structure of the

Tabela 2: Quantificação da presença de diferentes estados de oxidação na amostra

State	$I_i$	$\sigma_i$	$I_i/\sigma$	$x_i$ tot.	$x_i$ oxi.
Si	10.087	1	10.087	7.15%	—
Si <sup>1+</sup>	8.045	1.0	8.045	5.70%	6.14%
Si <sup>3+</sup>	37.911	1.7	22.300	15.80%	17.02%
SiO <sub>2</sub>	221.6	2.2	100.7	71.35%	76.84%

sio2/si interface. *Physical Review B*, 38:6084–6084, 09 1988.

[2] Nist x-ray photoelectron spectroscopy database, 2000.